

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-190392

(43)Date of publication of application : 27.09.1985

(51)Int.Cl.

B41N 1/08

C25F 3/04

(21)Application number : 59-047730

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 13.03.1984

(72)Inventor : NAKANISHI HARUO  
SAKAKI HIROKAZU

## (54) ALUMINUM SUPPORT FOR LITHOGRAPHIC PLATE AND MANUFACTURE THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled support which has high printing performance with a specified average roughness of center line by applying an alternating waveform voltage to an Al plate in an electrolytic liquid containing nitric acid to form the second pit after the formation of the primary pit by applying the alternating waveform voltage thereto in the electrolytic liquid containing hydrochloric acid.

CONSTITUTION: An alternating waveform voltage is applied to an aluminum plate in an electrolytic liquid containing hydrochloric acid as main component to form the primary pit 1W30  $\mu$ m in the diameter and 0.1W10  $\mu$ m in the depth and then, an alternating waveform voltage is applied thereto in an electrolytic liquid containing nitric acid as main component to form the secondary pit 1W 30  $\mu$ m in the diameter and 1  $\mu$ m or less in the depth. Thus, the desired support is obtained with the average roughness of center line (Ra) of 0.4W1.0  $\mu$ m. It should be noted that a dismatting is preferably applied before the process of forming the secondary pit following the primary pit formation process.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

[11] Japanese Patent Publication Kokoku No. 4-72719

[24][44] Publication Date: November 18, 1992

[54] Title of the Invention: Aluminum Support For  
Lithographic Plate And Manufacture Thereof

[21] Japanese Patent Application No. 59-47730

[22] Filing Date: March 13, 1984

[65] Japanese Patent Application Kokai No. 60-190392

[43] Laid-Open Date: September 27, 1985

[72] Inventors: Haruo NAKANISHI et al.

[71] Applicant: Fuji Photo Film Co., LTD.

\* \* \* \* \*

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-190392

(43)Date of publication of application : 27.09.1985

(51)Int.Cl.

B41N 1/08  
C25F 3/04

(21)Application number : 59-047730

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 13.03.1984

(72)Inventor : NAKANISHI HARUO  
SAKAKI HIROKAZU

(54) ALUMINUM SUPPORT FOR LITHOGRAPHIC PLATE AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled support which has high printing performance with a specified average roughness of center line by applying an alternating waveform voltage to an Al plate in an electrolytic liquid containing nitric acid to form the second pit after the formation of the primary pit by applying the alternating waveform voltage thereto in the electrolytic liquid containing hydrochloric acid.

CONSTITUTION: An alternating waveform voltage is applied to an aluminum plate in an electrolytic liquid containing hydrochloric acid as main component to form the primary pit 1W30  $\mu$ m in the diameter and 0.1W10  $\mu$ m in the depth and then, an alternating waveform voltage is applied thereto in an electrolytic liquid containing nitric acid as main component to form the secondary pit 1W 30  $\mu$ m in the diameter and 1  $\mu$ m or less in the depth. Thus, the desired support is obtained with the average roughness of center line (Ra) of 0.4W1.0  $\mu$ m. It should be noted that a dismatting is preferably applied before the process of forming the secondary pit following the primary pit formation process.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

[11] Japanese Patent Publication Kokoku No. 4-72719

[24][44] Publication Date: November 18, 1992

[54] Title of the Invention: Aluminum Support For  
Lithographic Plate And Manufacture Thereof

[21] Japanese Patent Application No. 59-47730

[22] Filing Date: March 13, 1984

[65] Japanese Patent Application Kokai No. 60-190392

[43] Laid-Open Date: September 27, 1985

[72] Inventors: Haruo NAKANISHI et al.

[71] Applicant: Fuji Photo Film Co., LTD.

\* \* \* \* \*

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平4-72719

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成4年(1992)11月18日

B 41 N 1/08

7707-2H

発明の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 平版印刷版用アルミニウム支持体およびその製造法

⑯ 特 願 昭59-47730

⑰ 公 開 昭60-190392

⑱ 出 願 昭59(1984)3月13日

⑲ 昭60(1985)9月27日

⑳ 発 明 者 中 西 治 雄 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

㉑ 発 明 者 榊 博 和 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

㉒ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

㉓ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外3名

審 査 官 官 野 芳 男

㉔ 参 考 文 献 特開 昭54-85802 (JP, A) 特開 昭58-167196 (JP, A)

1

2

## ㉕ 特許請求の範囲

1 アルミニウム表面に、孔径 $1\mu\sim 30\mu$ 、深さ $0.1\mu\sim 10\mu$ の1次ピットと、該1次ピットに重畳して設けられた、孔径 $1\mu\sim 3\mu$ 、深さ $1\mu$ 以下の2次ピットとを有し、中心線平均粗さRaが $0.4\sim 1.0\mu$ であることを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体。

2 塩酸を主成分として含む電解液中でアルミニウム板に交番波形電圧を印加して、孔径 $1\mu\sim 30\mu$ 、深さ $0.1\mu\sim 10\mu$ の1次ピットを形成し、次に、硝酸を主成分として含む電解液中で前記アルミニウム板に交番波形電圧を印加して、孔径 $1\mu\sim 3\mu$ 、深さ $1\mu$ 以下の2次ピットを形成し、中心線平均粗さRaが $0.4\sim 1.0\mu$ のアルミニウム板を得ることを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体の製造法。

3 1次ピット形成工程後、2次ピット形成工程前にデスマット処理を施すことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の製造法。

## 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、平版印刷用アルミニウム支持体及びその製造方法に関するものであり、特にアルミニ

ウム板(アルミニウム合金板を含む)を、塩酸系電解液中で電解粗面化処理した後、硝酸系電解液中で電解粗面化処理することにより、印刷性能の優れた平版印刷用アルミニウム支持体を製造する方法に関するものである。

〔従来技術〕

従来、アルミニウムまたはアルミニウムを主体とした合金からなる板状体(以下、これらをアルミニウム板という。)を粗面化して平版印刷版用支持体を製造する方法は多種多様あり、たとえばボールグレイニング、ワイヤグレイニング、ブラシグレイニングなどの機械的粗面化法、電解グレイニング法のごとき電気化学的方法あるいは両者を組合せた方法などがあり、これらの粗面化処理によつてその表面が梨地状にされたのち、酸またはアルカリ等の水溶液によりエッチングされ、さらに陽極酸化処理を経たのち所望により親水化処理が施されて平版印刷用支持体とされる。この支持体上に感光層が設けられて平版印刷版(いわゆるRS版)とされる。このRS版は通常、露光、現像、修正、ガム引き等の工程が施されて印刷版となり、印刷機に装着されて印刷が行なわれる。

ところで、アルミニウム板表面の粗面化におい

て、前述の機械的粗面化は、一般に単純な構造の砂目となり、砂目表面もなめらかである。一方電気化学的粗面化法は、電解粗面化の途中までは機械的粗面化の場合と同様の砂目を形成するが、さらに電解粗面化を続けると、このピット内にさらに2次的により細かな2次ピットが生じ、2重構造のピットとなり、中心線平均粗さが $0.4\mu$ 以上のピットとなるが、このような2重構造とピットをもつアルミニウム板を支持体とした平版印刷版は、その製造において消費電力が大きいのが難点であった。しかも、このようにして形成された2重構造ピットは、過度に、複雑な入り組んだ形状の砂目であり、現像時、非画像部の感光層が残留したり、印刷時、非画像部の汚れが比較的起り易いという欠点もある。このため、1次ピットの形成を機械的グレーニング、2次ピットを電解粗面化法で行なう方法も開発されている（例えば特開昭55-142695号公報参照）。この方法では電解による2次粗面化工程において径の小さい半球状ピットを密度多く形成させる事が肝要である。しかし、1次ピットを機械的に形成したものは断面形状が、中心線に対して上下に波打った形状になるため全面的に保水性が悪く、非画像部の汚れが起り易い。

一般に、電解粗面化処理は、塩酸又は硝酸を主体とする電解液中において、交流を用いて行なうことができる。

電解粗面化処理により形成された砂目は、アルミニウムの溶出により生じたピッチング孔が発達したもので、クレーター状又はハニカム状の構造を呈しており、機械的砂目立てに比べて孔がストレーツト且つオープンであることが特徴である。更に機械的砂目立てに比べて孔の深さを任意にコントロールでき、且つ機械的砂目立てで得られる表面の粗さに比べ、より大きい粗さを持つ基板をつくることができる。

砂目の形状と表面粗さは、電解液の種類及び電解条件によつて調整可能であつて、例えば西独国公開特許（OLS）2650762号公報には、以下のよう

に開示されている。  
硝酸又はこれを主体とする電解液を使用したときに得られる粗面化面は電気化学的に腐食されて生ずる開孔面に更に極く微細な開孔が存在する2重構造的な開孔の形状を示すが、その開孔の深さ

は全体的に浅い（孔径 $1\sim 3\mu$ 、孔の深さ $1\mu$ 以下）。このため保水性が弱く、また親水性も不十分である。それに対して塩酸またはこれを主体とする電解液を使用した場合には、開孔の深さは一般に大であるが、開孔面が比較的平滑で、硝酸系の電解液を使用した場合のような複雑な凹凸面とはならない（孔径 $1\sim 30\mu$ 、孔の深さ $0.1\sim 10\mu$ ）このため、感光層の保持力が弱く、耐刷性が不十分である。

このように電気化学的目立てを行なつたアルミニウム板は、大きな表面粗さを有するにも拘らず、非画像部の親水性が不十分で、しかも耐刷力が不足するという欠点を有している。

#### 〔発明の目的〕

従つて、本発明の目的は高耐刷力を有する平版印刷版用支持体を提供することにある。即ちインキを受付ける画像部の構成材料に対して、優れた接着性を有すると共に、印刷操作中、安定した非画像部の親水性を発揮して良好な品質を印刷物を供給する平版印刷版用支持体を提供することにある。

本発明の他の目的は、方向性のない砂目を有する平版印刷版用支持体の製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、平均粗さが大きく、しかも優れた親水性と保水性をもつ、平版印刷版用支持体を提供することにある。

#### 〔発明の構成〕

本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、開孔の深さが大であり、粗さの大きい表面に微細で複雑な開孔を重畳させた砂目を形成することにより、本発明の目的を達成することができることを見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち本発明は、アルミニウム表面に、孔径 $1\mu\sim 30\mu$ 、深さ $0.1\mu\sim 10\mu$ の1次ピットと、該1次ピットに重畳して設けられた、孔径 $1\mu\sim 3\mu$ 、深さ $1\mu$ 以下の2次ピットとを有し、中心線平均粗さ $R_a$ が $0.4\sim 1.0\mu$ であることを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体である。

本発明の上記平版印刷用アルミニウム支持体は、たとえば、まず、塩酸を主成分として含む電解液中でアルミニウム板に交番波形電圧を印加して、孔径 $1\mu\sim 30\mu$ 、深さ $0.1\mu\sim 10\mu$ の1次ピットを形成し、次に、硝酸を主成分として含む電解液中

で前記アルミニウム板に交番波形電圧を印加して、孔径 $1\mu\sim 3\mu$ 、深さ $1\mu$ 以下の2次ビットを形成することにより得られる。このようにして得られるアルミニウム支持体表面の中心線平均粗さRaは $0.4\sim 1.0\mu$ である。

本発明方法において、1次ビット形成工程すなわち塩酸含有電解液中の電解粗面化処理工程では、比較的厚いスマット皮膜が生じるので、デスマット処理を施し、スマットを溶解除去してから2次ビット形成処理を施すことが望ましい。

本発明に用いるアルミニウム板には、純アルミニウム及びアルミニウム合金板が含まれる。アルミニウム合金としては種々のものが使用でき、例えば、けい素、鉄、銅、マンガン、アグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケルなどの金属とアルミニウムとの合金が用いられる。

アルミニウム板は、電解粗面化処理される先立つて、必要に応じて表面の圧延油を除去するため、及び、清浄なアルミニウム面を露出させるために脱脂処理又はエッチング処理が行なわれる。脱脂処理は、トリクレン等の溶剤、界面活性剤等を用いて表面を洗浄することにより行なわれ、またエッチング処理は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリエッチング剤を用いて行われる。エッチング処理は、アルカリエッチング剤の $0.05\sim 40$ 重量%水溶液を用い、 $40^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ の液温において $5\sim 300$ 秒処理するのが一般的である。アルカリエッチングの場合、一般にアルミニウムの表面にスマットが生成するので、エッチング処理後、磷酸、硝酸、硫酸、クロム酸またはこれらの内の2種以上の酸を含む混酸を用いてデスマット処理を施すことが好ましい。

続いて塩酸含有電解液中で、第1段目の電解粗面化処理を行なう。電解液の塩酸濃度は約 $0.3\sim 5$ 重量%の範囲から選ばれるのが適当である。この電解液には、必要に応じて、塩化物、モノアミン類、ジアミン類、アルデヒド類、リン酸、クロム酸、ホウ酸等の腐蝕抑制剤（または安定化剤）を加えることができる。また、電解浴の温度は、約 $10\sim 60^\circ\text{C}$ が好ましく、 $15\sim 50^\circ\text{C}$ が特に好ましい。塩酸系電解液中で第1段目の電解粗面化処理を行なう場合、特公昭48-28123号公報、特開昭55-17581号公報、特開昭52-30503号公報、特開昭55-17579号公報、特開昭55-17580号公報、特開昭

52-58602号公報、特開昭53-67507号公報等に表示されている正弦波交流、特殊正弦波交流、特殊交番波形を用いることができる。使用電力を低くできる点から特殊交番波形がより好ましい。

5 本発明の電解粗面化方法で使用される交番波形電圧とは正負の極性を交互に交換させて得られる波形電圧であつて、正弦波の単相交流および正弦波の三相交流の他、矩形波、台形波などの交番波形電圧も含まれる。

10 本発明の好ましい態様においては、酸性電解液中でアルミニウム板に陽極時電気量 $Q_a$ が陰極時電気量 $Q_c$ よりも大となるように交番波形電流が流される。特に好ましい $Q_c/Q_a$ の比は $0.3\sim 0.95$ である。この場合、米国特許第4087341号明細書に記載されているような、陽極時電圧が陰極時電圧よりも大となるような電圧で、陽極時電気量が陰極時電気量よりも大きくなるようにアルミニウム板に交番波形電圧を印加することが好ましい。第1図に交番波形電圧の波形を示した。第1図aは正弦波、bは矩形波、cは台形波を用いた交番波形電圧であり、本発明は、いずれの波形も用いることができる。

アルミニウム板に印加される電圧は、約 $1\sim 50$ ボルト、より好ましくは、 $2\sim 30$ ボルトで、電流密度は約 $10\sim 100\text{A}/\text{dm}^2$ であり、電気量は約 $100\sim 30000$ クーロン $/\text{dm}^2$ 、より好ましくは $100\sim 3000$ クーロン $/\text{dm}^2$ の範囲から選ばれる。

このような条件を採用すると、第1段目の電解粗面化処理により、孔形 $1\mu\sim 30\mu$ 、深さ $0.1\mu\sim 10\mu$ の1次ビットが形成され、第2段目の、電解粗面化処理により、孔径 $1\mu\sim 3\mu$ 、深さ $1\mu$ 以下の2次ビットが形成され、このアルミニウム板表面の中心線平均粗さRaは $0.4\sim 1.0\mu$ となる。このようにした処理したアルミニウム板を平版印刷版用の支持体として使用することにより、耐刷性の優れた印刷版が得られる。

電流密度が約 $10\text{A}/\text{dm}^2$ より低いと、形成されるビットの孔径および深さが小さくなり、本発明の目的とする粗さの大きな平版印刷版用支持体が得られにくくなる。

また、第1段目の電解粗面化処理の電解液として硝酸系電解液を用いると、塩酸系電解液を用いたばあいに得られるビットと同様の孔径および深さを有するビットを得るには、塩酸系電解液を用

いたばあいより高い電流密度が必要であり、電力コストが高くなるので好ましくない。

引き続き、第1段目の電解処理で形成されたスマットを除去するためにデスマット処理を施すことが好ましい。これは、第1段目の電解粗面化処理により生じたアルミニウム表面に付着したスマットのため、第2段目の電解粗面化処理により表面に開孔を均一に形成できない場合があるからである。このデスマット処理は、特開昭53-12739号公報に開示されている高温硫酸溶液浸漬法や、特公昭48-28123号公報に開示されている水酸化ナトリウム溶液浸漬法により行うことができる。この他に、磷酸、クロム酸、硝酸、弗酸等の水溶液も用いることができる。また、アルカリ性水溶液による処理を行なった場合、アルミニウム表面には、スマットが形成されるので、さらに上記酸性溶液でデスマット処理を行なうことが望ましい。

その後、第2段目の電解粗面化処理を硝酸電解液中で行なう。用いられる硝酸電解液としては、従来より知られているものが使用できる。硝酸濃度は約0.5重量%から5重量%の範囲から選ばれるのが適当である。この電解液には必要に応じて、硝酸塩、モノアミン類、ジアミン類、アルデヒド類、リン酸、クロム酸、ホウ酸等の腐蝕抑制剤（または安定化剤）を加えることができる。また電解浴の温度は約10℃～60℃が好ましく、15℃～50℃がより好ましい。第2段目の電解粗面化処理を行なう場合、特公昭48-28123号公報、英国特許第896563号公報、特開昭53-67507号公報に記載されている方法を用いることができる。これらの方法のなかで、特開昭53-67507号公報に記載されている特殊交番波形を用いて電解粗面化処理する方法が、使用電力を低くでき、しかも任意の砂目形状を得ることができる点で最も好ましい。特殊交番波形による電解粗面化法は、第1段目の電解処理の場合と同等の態様で行なうことができる。

第2段目の電解粗面化処理を終了した後、形成されたスマットを再度除去する。このデスマット処理は、第1段目の電解処理後のデスマット処理と同様の方法により行なうことができる。

このように処理されたアルミニウム板を、引き続き陽極酸化処理する。

陽極酸化処理は、この分野で従来より行なわれている方法で行なうことができる。具体的には、硫酸、りん酸、クロム酸、蔞酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等あるいはこれらの二種類以上を組み合わせた水溶液又は非水溶液中でアルミニウムに直流または交流の電流を流すと、アルミニウム支持体表面に陽極酸化皮膜を形成させることができる。

陽極酸化の処理条件は使用される電解液によって種々変化するので一概には決定され得ないが、一般的には電解液の濃度が1～80重量%、液温5～70℃、電流密度0.5～60アンペア/dm<sup>2</sup>電圧1～100V、電解時間10秒～50分の範囲が適当である。

これらの陽極酸化処理の内でも、特に英国特許第1412768号明細書に記載されている、硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法および米国特許第3511661号明細書に記載されている磷酸を電解浴として陽極酸化する方法が好ましい。

陽極酸化したアルミニウム板は、更に米国特許第2714066号および同第3181461号の各明細書に記載されている様にアルカリ、金属シリケート、例えば珪酸ナトリウムの水溶液で浸漬などの方法により処理したり、米国特許第3860426号明細書に記載されているように、水溶性金属塩（例えば酢酸亜鉛など）を含む親水性セルロース（例えば、カルボキシメチルセルロースなど）の下塗り層を設けることもできる。

このようにして得られた平版印刷版用支持体上にPS版の感光層として、従来より知られている感光層を設けて、感光性平版印刷版を得ることができ、これを製版処理して得た平版印刷版は、優れた性能を有している。

上記の感光層の組成物としては、露光の前後で現像液に対する溶解性又は膨潤性が変化するものならば使用できる。以下、その代表的なものについて説明する。

#### ① ポジ作用型感光性ジアゾ化合物。

例えば、特公昭43-28403号公報に記載されているベンゾキノーン-1，2-ジアジドスルホン酸クロリドとポリヒドロキシフエニルとのエステル又はナフトキノーン-1，2-ジアジドスルホン酸クロリドとビロガロールアセトン樹脂とのエステルが最も好ましいものである。そ



他の比較的好適な $\alpha$ -キノンジアジド化合物としては、米国特許第3046120号及び同第3188210号の各明細書中に記載されているベンゾキノーン-1, 2-ジアジドスルホン酸クロリド又はナフトキノーン-1, 2-ジアジドスルホン酸クロリドとフェノールホルムアルデヒド樹脂とのエステルがある。

$\alpha$ -キノンジアジド化合物は単独で感光層を構成するが、アルカリ水に可溶性樹脂を結合剤(バインダー)としてこの種の樹脂と共に使用するのが一般的である。このアルカリ水に可溶性の樹脂としては、この性質を有するノボラック樹脂があり、たとえばフェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールホルムアルデヒド樹脂、 $p$ - $m$ -チルフェノールホルムアルデヒド樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、フェノール変性キシレン・メシチレン樹脂などである。その他の有用なアルカリ水可溶性樹脂としてポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン化(メタ)アクリル酸と他のビニル化合物とのコポリマーを挙げることができる。

## ② ネガ作用型感光性ジアゾ化合物。

例えば、米国特許第2063631号及び同第2667415号の各明細書に開示されているジアゾニウム塩とアルドールやアセタールのような反応性カルボニル基を含有する有機縮合剤との反応生成物であるジフェニルアミン- $p$ -ジアゾニウム塩とフォルムアルデヒドとの縮合生成物(所謂感光性ジアゾ樹脂)が好適に用いられる。この他の有用な縮合ジアゾ化合物は特公昭49-48001号、同49-45322号、同49-45323号の各公報等々に開示されている。これらの型の感光性ジアゾ化合物は、通常水溶性無機塩の型で得られ、従つて水溶液から塗布することができる。又、これらの水溶性ジアゾ化合物を特公昭47-1167号公報に開示された方法により1個又はそれ以上のフェノール性水酸基、スルホン酸基又はその両者を有する芳香族又は脂肪族化合物と反応させ、その反応生成物である実質的に水不溶性の感光性ジアゾ樹脂を使用することもできる。

また、特開昭56-121031号公報に記載されているように、ヘキサフルオロ磷酸塩またはテト

ラフルオロ磷酸塩との反応生成物として使用することもできる。そのほか、英国特許第1312925号明細書に記載されているジアゾ樹脂も好ましい。

## ③ 活性光線の照射により二重化を起す化合物を含む組成物。

例えば、ポリ珪皮酸ビニル、ポリビニルシナモイルエチルエーテル、ポリエチルシナメートアクリレート、及びその共重合体、ポリエチルシナメートメタクリレート及びその共重合体、ポリパラビニルフェニルシナメート及びその共重合体、ポリビニルベンザールアセトフェノン及びその誘導体、ポリビニルシナミリデンアセテート及びその誘導体、アクリル酸アリルブレポリマー及びその誘導体、パラフェニレンジアクリル酸とポリハイドリツクアルコールから成るポリエステル樹脂の誘導体で、例えば米国特許第3030208号明細書に記載されているような化合物などがある。

## ④ 活性光線の照射により重合反応を起す、いわゆる光重合性組成物。

例えば米国特許第2760863号および同第3060023号明細書に記載の2個又はそれ以上の末端エチレン基を有する付加重合性不飽和化合物と光重合開始剤よりなる組成物がある。

上記活性光線の照射により二量化する化合物および重合反応する化合物には、更にバインダーとしての樹脂、増感剤、熱重合防止剤、色素、可塑剤などを含有させることができる。

上記の如き感光性組成物は、通常、水、有機溶剤、又はこれらの混合物の溶液として、本発明による支持体上に塗布し、乾燥されて感光性平版印刷版が作成される。

感光性組成物の塗布量は、一般的には約0.1~約5.0g/m<sup>2</sup>が適当であり、約0.5~約3.0g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

かくして得られる感光性平版印刷版はカーボンアーク灯、キセノン灯、水銀灯、タングステン灯、メタルハライドランプなどの如き活性光線を含む光源により画像露光し、現像して平版印刷版が得られる。

## 〔発明の効果〕

本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体は、平均粗さが大きく、親水性、保水性にすぐれてお

り、したがってこのアルミニウム支持体を用いて、耐刷性が大きく、高品質の印刷物を供給することができる平版印刷版が得られる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明を実施例を用いて、より詳細に説明する。なお、実施例中の「%」は、特に指定のない限り「重量%」を示すものである。

#### 実施例 1

(イ) 厚さ、0.24mm/mのアルミニウム板を10%水酸化ナトリウム水溶液に60°Cで20秒間浸漬し清

浄なアルミニウム面を露出させたのち30%硝酸水溶液でデスマット処理した。  
(ロ) このアルミニウム板を、塩酸が8g/l含まれた電解液中で、第1図bに示した矩形波の交番波形電圧を印加して電解粗面化処理した。電

\*イ 次に、10%水酸化ナトリウム水溶液中で、完全にスマットを溶解させた。さらに水洗後、20%硝酸水溶液で、デスマット処理を行なった。

ロ 次に、このアルミニウム板を、硝酸を7g/l含む電解液中で第1図bに示した矩形波の交番波形電圧を印加して電解粗面化処理した。電解条件は、周波数60Hz、 $V_A=25$ ボルト、 $V_C=13$ ボルト、陽極時電気量 $Q_A=176$ クーロン/ $dm^2$ 、 $Q_C/Q_A=0.71$ となるように5秒間電解粗面化処理した。

ハ このアルミニウム板を、30%硫酸水溶液中に50°C、30秒間浸漬して、デスマット処理した後、水洗した。続いて10%硫酸水溶液中で、酸化皮膜が約1μになるように陽極酸化処理したのち、水洗して支持体〔A〕を作成した。次に下記組成〔I〕の感光液を、回転塗布機を用いて、乾燥後の塗布重量が2.5g/㎡となるように塗布した。

組成物〔I〕	ナフトキノーン 1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとピロガロール、	
	アセトン樹脂とのエステル化物	0.75g
	(米国特許3635709号明細書実施例1に記載されているもの)	
	クレゾールノボラック樹脂	2.00g
	オイルブルー#603(オリエンタル化学製)	0.04g
	エチレンジクロライド	16g
	2-メトキシエチルアセテート	12g

このようにして作成した感光性平版印刷版を、真空焼粋中で、透明ポジティブフィルムを通して、1mの距離から3KWのメタルハライドランプにより、50秒間露光したのち、 $SiO_2/Na_2O$ のモル比が1.74のケイ酸ナトリウムの5.26%水溶液(pH=12.7)で現像した。

このようにして製版した印刷版を通常の手順で印刷した。またビットの孔径は走査型電子顕微鏡を使用し、30°傾斜観察により測定し、深さは超ミクロトームによる基板の切削断面を、電子顕微鏡により観察し測定した。

その結果を第1表に示した。

#### 比較例 1

実施例1において、工程ハのデスマット処理と、工程ロの第2電解粗面化処理を行わなかったほかは、実施例1と全く同様にして、支持体〔B〕を作成し、同様に露光、現像して印刷版を作成し、印刷を行なった。

#### 比較例 2

実施例1において、工程ロの第1電解粗面化処理と、工程ハのデスマット処理を行わなかったほかは、実施例1と全く同様にして、支持体〔C〕を作成し、同様に露光、現像して印刷版を作成し、印刷を行なった。

比較例1および2の支持体のビットの寸法および印刷版の耐刷性を第1表に示す。

第 1 表

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
支持体	〔A〕	〔B〕	〔C〕

		実施例 1	比較例 1	比較例 2
第 1 次構造	形成方法	塩酸浴電解	塩酸浴電解	硝酸浴電解
	平均開孔径 ( $\mu$ )	10	10	3
	平均深さ	4	4	2
第 2 次構造	形成方法	硝酸浴電解	—	—
	平均開孔径 ( $\mu$ )	1.5	—	—
	平均深さ ( $\mu$ )	0.5	—	—
中心線平均粗さ ( $\mu$ )		0.6	0.6	0.3
耐刷性(枚)		120000	60000	80000

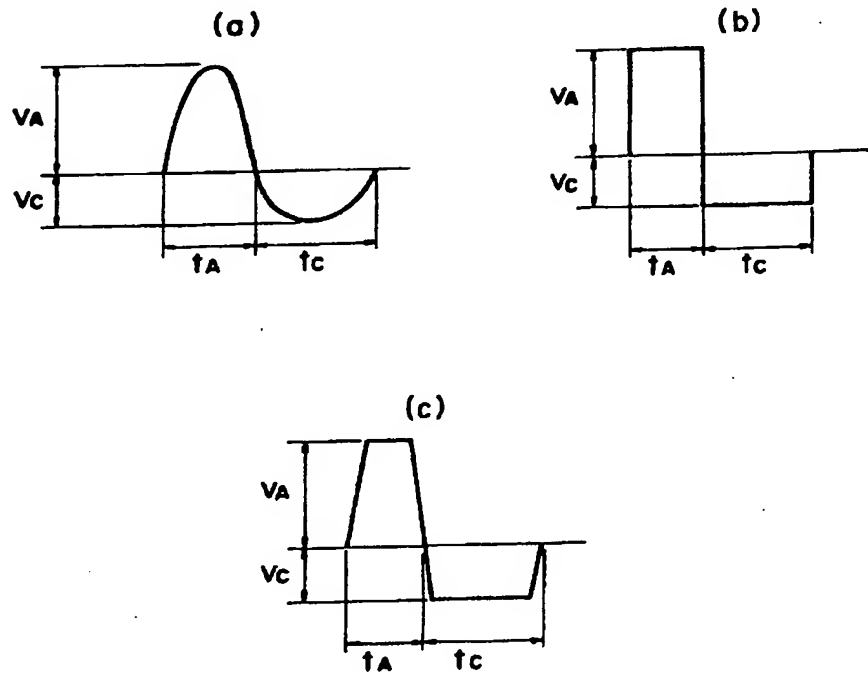
耐刷性はハイデルベルグKOR印刷機で印刷を行ない、画像部が良好な印刷物を得られる枚数で 15 評価した。

第 1 表に示した結果から、本発明の支持体は中心線平均粗さが大きく、しかも、同時に存在する微細孔による感光層の保持力が大きく、したがって耐刷性にすぐれていることがわかる。

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明方法に有利に使用される交番電圧波形を例示するものであり、a は正弦波、b は矩形波、c は台形波である。 $V_A$  は陽極時電圧、 $V_C$  は陰極時電圧、 $t_A$  は陽極時間、 $t_C$  は陰極時間である。

第 1 図



【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第64条の規定による補正

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成8年（1996）12月11日

【公告番号】特公平4-72719

【公告日】平成4年（1992）11月18日

【年通号数】特許公報4-1818

【出願番号】特願昭59-47730

【特許番号】2023476

【国際特許分類第6版】

B41N 1/08

7617-2C

#### 【手続補正書】

1 「発明の名称」の項を「平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法」と補正する。

2 第1欄22～23行「及びそ」を削除する。

3 第4欄16行、第4欄20行、第4欄27行、「支持体」の次に「の製造方法」を挿入する。

4 第4欄34～第5欄5行「すなわち……1. 0μである。」を「すなわち本発明は、塩酸を主成分として含む電解液中でアルミニウム板に交番波形電圧を印加して、孔径1μ～30μ、深さ0.1μ～10μの1次ビットを形成し、次に、硝酸を主成分として含む電解液中で前記アルミニウム板に交番波形電圧を印加して、孔径1μ～3μ、深さ1μ以下の2次ビットを上記1次ビットに重畳して形成し、表面の中心線平均粗さRaが0.4μ～1.0μのアルミニウム板を得ることを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法である。」と補正する。

5 第10欄43行「本発明の」の次に「方法により製\*

\*造された」を挿入する。

6 第12欄38～39行「比較例1……第1表に示す。」を「比較例 3

実施例1において、工程（ロ）の第1電解粗面化処理を、硝酸が12g/l含まれた電解液中で、20℃単相交流60Hz電流密度73A/dm<sup>2</sup>、電解時間15秒で電解粗面化処理したこと、及び、工程（ニ）の第2電解粗面化処理を、硝酸が12g/l含まれた電解液中で、20℃単相交流60Hz電流密度33A/dm<sup>2</sup>、電解時間25秒で電解粗面化処理したこと以外は、すべて実施例1と同様に処理して、支持体（D）を作成し、感光層塗布から露光、現像、印刷までも実施例1と同様に行った。実施例1、比較例1～3の結果を第1表に示す。」と補正する。

7 第6頁40行～第7頁13行「第1表」を「

第 1 表

		実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
支 持 体		{ A }	{ B }	{ C }	{ D }
第1次構造	形 成 方 法	塩酸浴電解	塩酸浴電解	硝酸浴電解	硝酸浴電解
	平均開孔径 (μ)	10	10	3	5
	平均深さ	4	4	2	3
第2次構造	形 成 方 法	硝酸浴電解	—	—	硝酸浴電解
	平均開孔径 (μ)	1.5	—	—	1.5
	平均深さ (μ)	0.5	—	—	0.5
中心線平均粗さ (μ)		0.6	0.6	0.3	0.78
耐 刷 性 (枚)		120,000	60,000	80,000	90,000

」と補正する。

造された」を挿入する。

8 第13欄17行「本発明の」の次に「方法により製